

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-261893

(43)Date of publication of application : 17.09.1992

(51)Int.Cl.

B41M 5/28

B41M 5/26

(21)Application number : 03-043005

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1991

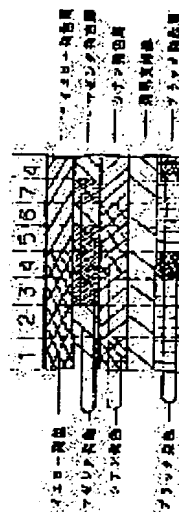
(72)Inventor : USAMI TOMOMASA  
HOSOI NORIYUKI

## (54) MULTICOLOR THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To reproduce a natural color without generating color shift even in the reproduction of black line drawing by using at least a part of the color forming components contained in a transparent color forming single layer in an encapsulated state.

CONSTITUTION: A cyan color forming layer, a magenta color forming layer and an yellow color forming layer are successively provided to one surface of a transparent support and a black color forming layer is provided to the other surface of the support. Then, a color forming component is contained at least in a three-layer transparent color forming single layer other than the remotest layer on a recording image looking side. The material to be used is a component generating color forming reaction based on the contact with a substance due to heating, concretely, a combination of an acidic substance and an electron donating dye precursor, a combination of an azo compound and a coupling compound or other additive. At least the electron donating dye precursor or diazo compound among those components is encapsulated from the aspects of the enhancement of transparency, raw preservability (fog prevention) and the control of color forming sensitivity before use.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-261893

(43) 公開日 平成4年(1992)9月17日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/28

5/26

6956-2H

B 4 1 M 5/ 18

1 1 2

6956-2H

G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平3-43005

(22) 出願日

平成3年(1991)2月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宇佐美 智正

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 細井 憲行

同所

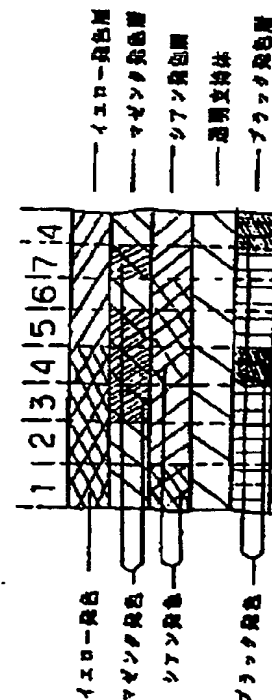
(74) 代理人 弁理士 滝田 清輝

(54) 【発明の名称】 多色感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 黒の線画再現においても色ずれを起こさず、従来以上に良好な自然色の再現を可能とした多色感熱記録材料を提供すること。

【構成】 透明支持体の一方の面に、シアン、マゼンタ、イエローの各色相に熱発色する1組の発色単位層を有すると共に他方の面にブラックの発色単位層を有する多色感熱記録材料であって、少なくとも前記発色単位層の内、記録画像を見る側から最遠の層以外の三層が実質的に透明であると共に、該透明発色単位層に発色成分として含有されるジアゾ化合物とカプラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と顕色剤の組み合わせ及びその他の添加剤の内、少なくともジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする多色感熱記録材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の一方の面に、シアン、マゼンタ、イエローの各色相に熱発色する1組の発色単位層を有すると共に他方の面にブラックの発色単位層を有する多色感熱記録材料であって、少なくとも前記発色単位層の内、記録画像を見る側から最遠の層以外の三層が実質的に透明であると共に、該透明発色単位層に発色成分として含有されるジアゾ化合物とカプラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と顕色剤の組み合わせ及びその他の添加剤の内、少なくともジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする多色感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多色感熱記録材料に関し、特にフルカラーの画像記録に適した多色感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】 感熱記録方法は、(1) 現像が不要である、(2) 支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3) 取り扱いが容易である、(4) 発色濃度が高い、(5) 記録装置が簡単であり安価である、(6) 記録時の騒音がない等の利点があるため、白黒のファクシミリやプリンターの分野で近年急速に普及している。このような記録分野においても、情報産業の急激な発展に伴い、計算機やファクシミリをはじめとする情報機器の端末機から簡便にカラーハードコピーを得たいという要求が強まってきている。

【0003】 しかしながら、例えば直接発色型感熱方式で発色色相の数をより多くしようとする場合、単純には印加熱エネルギーの分面数を増やし、且つその各々のエネルギー差を広く設けることによって、それに対応する感熱発色層を同一支持体上に複数個有する感熱記録材料を設計すればよいのであるが、現実的には印加熱エネルギーを従来より低い領域にまで広げると、記録材料自体の生保存性(所謂カブリ)等の点において問題が生ずる一方、印加熱エネルギーを高い領域にまで広げると、画像の焦げ付きや融着による印字走行性不良(例えばステッピング)及びサーマルヘッドの寿命の短縮化等の点において重大な問題が新たに生ずる。従って従来は、印加熱エネルギーの分面数は、色分離性を満たそうとすると、現実的には2分面ぐらいが許容できる最大限度であった。

【0004】 係る従来の欠点を解決する感熱記録材料として既に支持体の一方の面にシアン、マゼンタ、イエローの発色単位層を設けた感熱記録材料(特願昭59-162361号公開番へ)や、透明支持体の両面にシアン、マゼンタ、イエローの発色単位層を設けた感熱記録材料(特開昭63-45084号)等が開発されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 これらの多色感熱記録材料は、フルカラーに近い多色画像を再現することができず、線画で多用される黒色画像の再現において色ずれが生じるという欠点があった。

【0006】 本発明者等は、上記欠点を解決すべく鋭意検討した結果、透明支持体の一方の面に、シアン、マゼンタ、イエローの各色相に熱発色する層を積層すると共に、他方の面にブラックに熱発色する層を設け、黒画像を黒の単一発色により再現することにより、極めて良好な結果を得ることができると見出し本発明に到達した。

【0007】 従って、本発明の第1の目的は、黒の線画再現においても色ずれを起こさない多色感熱記録材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、従来以上に良好な自然色の再現を可能とした多色感熱記録材料を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記の諸目的は、透明支持体の一方の面に、シアン、マゼンタ、イエローの各色相に熱発色する1組の発色単位層を有すると共に他方の面にブラックに熱発色する発色単位層を有する多色感熱記録材料であって、少なくとも前記発色単位層のうち記録画像を見る側から最遠の層以外の三層が実質的に透明であると共に、該透明発色単位層に発色成分として含有されるジアゾ化合物とカプラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と顕色剤の組合せ及びその他の添加剤の内、少なくともジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする多色感熱記録材料によって達成された。

【0009】 次に、本発明の多色感熱記録材料(以下感熱材料と略す)を使用して容易に良好な多色画像を得るための方法を図に従って説明する。図1は、透明支持体の一方の面にシアン発色層、マゼンタ発色層及びイエロー発色層を順次重層に設け、他方の面にブラック発色層を設けた場合の本発明の感熱材料である。

【0010】 この場合、各層の発色を独立に行い、記録する多色画像を自然色に近づけるために、発色層には、特開昭61-40192号に開示されているようなジアゾ化合物のカップリング発色反応と、光定着反応の系を採用することが好ましい。

【0011】 即ち、まず初めに低熱エネルギーの熱記録で支持体片側外面のブラック層を独立に発色させた後、同様の低熱エネルギーで他方の面の最上層のイエロー層を独立に発色させる。その後、イエローのジアゾ化合物のみを選択的に光分解する特定波長の光源を用いて光定着する。次に相対的に前回より高熱エネルギーで内側にある熱感度の低いマゼンタ層を熱記録してマゼンタ層を独立に発色させ、次いでマゼンタのジアゾのみを選択的に光分解する特定波長の光源を用いて光定着する。更

に、前回より高熱エネルギーでマゼンタ層より内側にあるシアン層を熱記録し独立に発色させる。この場合、三層の一番下側にあるシアン層は必ずしも光定着を必要としない。

【0012】尚、ブラック層の記録は記録工程のどの段階で行っても良く、又光定着型であってもそうでなくても良い。ブラック層に光定着型のジアゾ化合物を使用する場合には、ブラック層とシアン層の間に紫外線吸収層を設けることによってブラック層の記録段階を任意なものとする事ができる。従って、本発明においてはシアン、マゼンタ、イエロー又はブラックを各々独立に支持体両面に発色させることができるので色ずれのない良好な自然色を再現することができる。

【0013】この場合、全ての発色層を実質的に透明な層とすれば、得られる画像を透過像としてみることもOHPの様に投映して見ることもできる他、白色シート上に置いて反射画像として見ることもできる。

【0014】又、画像を観察する側と反対側の最外側発色層（図1においてはブラック層又はイエロー層）の外側に白色顔料を含有する不透明な保護層を設けることによって、上記白色シートを用いることなく反射画像として画像を再現することができる。同様に反射画像を再現することを目的とする場合には、画像を観察する側から最遠の発色層を不透明としても良い。尚、印加熱エネルギーを適度に加減して各ユニットの発色をコントロールすることにより中間色を適宜再現することができることは、当業者であれば容易に理解することができる。以上、本発明の多色発色プロセスの例を概略的に示したが、次に本発明で使用する各素材について説明する。

【0015】本発明に係る感熱記録に用いる素材は、加熱による物質の接触に基づく発色反応を生ずる成分であり、具体的には酸性物質と電子供与性染料前駆体の組み合わせ又はジアゾ化合物とカップリング化合物の組み合わせである。

【0016】前者の組み合わせにおける電子供与性染料前駆体とは、エレクトロンを供与して、或いは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであって、特に限定されるものではないが、通常略無色で、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する化合物が用いられる。具体的には、クリスタルバイオレットラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、マラカイトグリーンラクトン、ローダミンBラクタム、1, 3, 3-トリメチル-6'-エチル-8'-ブトキシインドリノベンゾスピロピラン等がある。

【0017】これらの発色剤に対する顕色剤としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられる。顕色剤は融点が50℃～250℃のものが好ましく、特に融点6

0℃～200℃の、水に難溶性のフェノール、有機酸が望ましい。これらの顕色剤の具体例は、例えば特願昭60-132990号に記載されている。

【0018】本発明に係る感熱記録発色素材のもう一方のジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであって反応前に特定の波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなるものである。この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により主に決定される。従って、良く知られているように、ジアゾ化合物の化学構造を変更するか、カップリング成分の化学構造を変更すれば容易に発色色相を変えることができる。このため、一つの層の中に種々のジアゾ化合物を含有させると共に1種類のカップリング成分及びその他の添加剤を同じ層中に組み入れても良く、この場合には、各単位発色グループは異なるジアゾ化合物と、他と共通のカップリング成分及び他の添加剤によって構成される。

【0019】又、いくつかの層中に別々のカップリング成分を含有させておき、ジアゾ及びその他の添加剤として同じものを各層に組み入れる組み合わせがある。この時は、各単位発色グループは、異なるカップリング成分と、他と共通のジアゾ化合物及び添加剤によって構成される。何れにしても、各単位発色グループは、発色色相が異なるように組み合わせられた1ヶ以上のジアゾ化合物及び1ヶ以上のカップリング成分並びに他の添加剤により構成される。

【0020】本発明における光分解性のジアゾ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物等の化合物を指す。以下、代表として主にジアゾニウム塩を例に挙げて説明する。

【0021】ジアゾニウム塩は、一般式 $ArN_2^+ \cdot X^-$ で示される化合物である（式中、 $Ar$ は置換された、或いは無置換の芳香族部分を表し、 $N_2^+$ はジアゾニウム基を表し、 $X^-$ は酸アニオンを表す。）。

【0022】普通、ジアゾニウム塩の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。又ジアゾニウム塩の吸収極大波長は、その化学構造に応じて200nm位から700nm位迄変化することが知られている（「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亜夫著 日本写真学会誌29(4) 197～205頁(1965)）。即ち、ジアゾニウム塩を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解し、又、ジアゾニウム塩の化学構造を変えれば、同じカップリング成分とカップリング反応した時の色素の色相も変化する。

【0023】本発明では、光分解波長が異なるジアゾニ

ウム化合物を用いることが望ましい態様の一つであるが、400nm付近に光分解波長を有する化合物としては、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジプロピルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-2-メチルベンゼン、4-ジアゾ-1-ベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-アニリノベンゼン、4-ジアゾ-1-トリメチルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1, 4-メトキシベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン等を挙げることができる。

【0024】300~370nmに光分解波長を有する化合物としては、1-ジアゾ-4-(N, N-ジオクチルカルバモイル)ベンゼン、1-ジアゾ-2-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-2-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-5-クロロ-2-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ビス-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-2, 4-ビス-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(N-オクチルテウロイルアミノ)ベンゼン等を挙げることができる。以上挙げた例に代表される芳香族ジアゾニウム化合物は、その置換基を任意にかえることにより広くその光分解波長をかえことができる。

【0025】酸アニオンの具体例としては、 $C_nF_{2n+1}COO^-$  ( $n$ は3~9を表わす)、 $C_nF_{2n+1}SO_3^-$  ( $m$ は2~8を表わす)等で表される化合物等が挙げられる。本発明で用いることのできるジアゾスルホネートは多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られる。

【0026】これらの化合物の中で好ましい化合物としては、2-メトキシ、2-フェノキシ、2-メトキシ-4-フェノキシ、2, 4-ジメトキシ、2-メチル-4-メトキシ、2, 4-ジメチル、2, 4, 6-トリメチル、4-フェニル、4-フェノキシ、4-アセトアミド等の置換基を有するベンゼンジアゾスルホン酸塩、或いは又、4-(N-エチル、N-ベンジルアミノ)、4-(N, N-ジメチルアミノ)、4-(N, N-ジエチルアミノ)、4-(N, N-ジエチルアミノ)-3-クロル、4-ピロジニ-3-クロル、4-モルホリノ-2

メトキシ、4-(4'-メトキシベンゾイルアミノ)-2, 5-ジブトキシ、4-(4'-トリメチルカプト)-2, 5-ジメトキシ等の置換基を有するベンゼンジアゾスルホン酸塩である。これらジアゾスルホネート化合物を用いる時は、印字の前にジアゾスルホネートを活性化するための光照射を行うことが望ましい。

【0027】又、本発明で用いることのできる他のジアゾ化合物として、ジアゾアミノ化合物を挙げることができる。ジアゾアミノ化合物としてはジアゾ基をジシアミド、サルゴシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルホニクアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせた化合物である。

【0028】本発明に用いられるジアゾ化合物に対する顔色剤は、ジアゾ化合物(ジアゾニウム塩)とカップリングして色素を形成するカップリング成分である。その具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとし特願昭60-287485号に記載されているものを挙げることができる。

【0029】更にこれらのカップリング成分を2種以上併用することによって任意の色調の画像を得ることができる。これらのジアゾ化合物とカップリング成分とのカップリング反応は、塩基性雰囲気下で起こり易い為、層内に塩基性物質を添加してもよい。

【0030】塩基性物質としては、水難溶性又は水不溶性の塩基性物質や、加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機及び有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は、例えば、特願昭60-132990号に記載されている。塩基性物質は2種以上併用してもよい。

【0031】以上の発色反応を生ずる素材は、感熱層の透明性向上の観点、常温で発色剤と顔色剤の接触を防止するといった生保存性の観点(カブリ防止)、及び希望の印加熱エネルギーで発色させるような発色感度の制御の観点等から成分の一部をカプセル化して用いる。

【0032】好ましいマイクロカプセルは、常温ではマイクロカプセル壁の物質隔離作用によりカプセル内外の物質の接触を妨げ、ある温度以上に加熱されている間のみ、物質の透過性が上がるものである。この現象によって、カプセル壁材、カプセル芯物質、添加剤を適宜選ぶことにより、その透過開始温度を自由にコントロールすることができる。この場合の透過開始温度は、カプセル壁のガラス転移温度に相当するものである(例; 特開昭59-91438号、特願昭59-190886号、特

(5)

8

(5)

願昭59-99490号等)。

【0033】カプセル壁固有のガラス転移点を制御するには、カプセル壁形成剤の種類を替えることが必要である。マイクロカプセルの壁材料としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。本発明においてはこれらの高分子物質を2種以上併用することもできる。本発明においては、上記の高分子物質のうちポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましく、特にポリウレタン及びポリウレアが好ましい。

【0034】本発明で使用するマイクロカプセルは、発色剤等の反応性物質を含有した芯物質を乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成してマイクロカプセル化することが好ましく、この場合高分子物質を形成するリアクタントを油滴の内部及び/又は油滴の外部に添加する。マイクロカプセルの好ましい製造方法等、本発明で好ましく使用することのできるマイクロカプセルについての詳細は、例えば特開昭59-222716号に記載されている。

【0035】ここで、油滴を形成するための有機溶剤としては、一般に高沸点オイルの中から適宜選択することができるが、特に、後述の顕色剤を溶解するに適した有機溶剤を使用した場合には、発色剤に対する溶解性が優れ、熱印字の際の発色濃度と発色速度を増大せしめ、又、カブリも少なくすることができるので好ましい。又、高沸点オイルの代わりに沸点が150℃以下の有機溶剤を用いることもできる。マイクロカプセルを作る時、マイクロカプセル化すべき成分を0.2重量%以上含有した乳化液から作ることができる。

【0036】ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は0.1~10重量部、塩基性物質は0.1~20重量部の割合で使用することが好ましい。一方、電子供与性染料前駆体1重量部に対しては、顕色剤を0.3~160重量部、好ましくは0.3~80重量部使用することが好ましい。

【0037】上記の如く製造される好ましいマイクロカプセルは、従来の記録材料に用いられているような熱や圧力によって破壊するものではなく、マイクロカプセルの芯及び外に含有されている反応性物質はマイクロカプセル壁を透過して反応することができる。

【0038】本発明では、発色助剤を用いることも可能である。本発明で用いることのできる発色助剤とは、加熱印字時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質であり、カップリング成分、塩基性物質、発色剤、顕色剤もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用によ

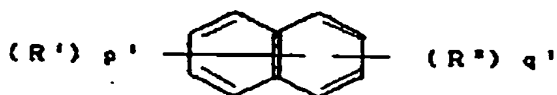
り、ジアゾ、塩基性物質、カップリング成分、発色剤、顕色剤が反応し易い状況を作るためのものである。

【0039】発色助剤としては、フェノール化合物、アルコール性化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等があり、具体例としては、p-tert-オクチルフェノール、p-ベンジルオキシフェノール、p-オキシ安息香酸フェニル、カルバニル酸ベンジル、カルバニル酸フェネチル、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、キシリレンジオール、N-ヒドロキシエチル-メタンスルホン酸アミド、N-フェニル-メタンスルホン酸アミド等の化合物を挙げることができる。これらは、芯物質中に含有させてもよいし、乳化分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。

【0040】本発明においては、実質的に透明な感熱発色層を設ける場合には、発色剤である電子供与性染料前駆体あるいはジアゾ化合物に対する顕色剤を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有し水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。

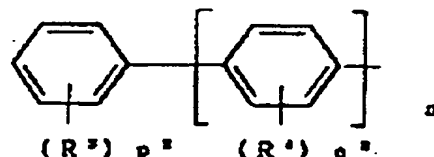
【0041】この場合に使用される有機溶剤は、高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも好ましいオイルとしては、エステル類の他、下記一般式(化1)~(化3)で表わされる化合物及びトリアルルメタン(例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン)、ターフェニル化合物(例えば、ターフェニル)、アルキル化合物(例えば、ターフェニル)、アルキル化ジフェニルエーテル(例えば、プロピルジフェニルエーテル)、水添ターフェニル(例えば、ヘキサヒドロターフェニル)、ジフェニルエーテル等が挙げられる。

【化1】



【0042】式中、R¹は水素又は炭素数1~18のアルキル基、R²は炭素数1~18のアルキル基を表わす。p¹及びq¹は1~4の整数を表し、且つ、アルキル基の総和は4個以内とする。尚、R¹及びR²のアルキル基は炭素数1~8のアルキル基が好ましい。

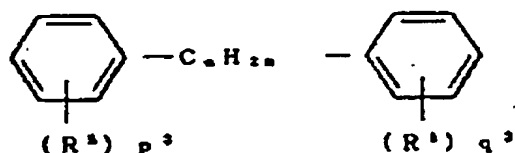
【化2】



【0043】式中、R³は水素原子又は炭素数1~12

のアルキル基、 $R^1$  は炭素数1~12のアルキル基を表わす。 $n$ は1又は2を表わす。 $p^2$  及び $q^2$  は1~4の整数を表わす。 $n=1$ の場合には、アルキル基、の総和は4個以内であり、 $n=2$ のときアルキル基の総和は6個以内である。

## 【化3】



【0044】式中、 $R^5$  及び $R^6$  は水素原子又は、炭素数1~18の同種若しくは異種のアルキル基を表わす。 $m$ は1~13の整数を表わす。 $p^3$  及び $q^3$  は1~3の整数を表し、かつアルキル基の総和は3個以内である。尚、 $R^5$  及び $R^6$  のアルキル基は炭素数2~4のアルキル基が特に好ましい。

【0045】式(化1)で表される化合物例としては、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等が挙げられる。式(化2)で表される化合物例としては、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニルが挙げられる。

【0046】式(化3)で表される化合物例としては、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタンが挙げられる。これらの中でも特にエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

【0047】エステル類としては、燐酸エステル類(例えば、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ブチル、燐酸オクチル、燐酸クレジルジフェニル)、フタル酸エステル(フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル)テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル(安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル)、アビエチン酸エステル(アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル)、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル(シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル)、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル)、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル(ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル)、セバシン酸エステル(セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル)、エチレングリコールエステル類(ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル

及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル)、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル(ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル)等が挙げられる。

【0048】これらの中でも、燐酸トリクレジルを単独又は混合して使用した場合には顔色剤の乳化分散安定性が特に良好であり好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0049】本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げるができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることができる。

【0050】これ等の成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

【0051】又水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール(例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)等を挙げることができる。

【0052】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめ容易に得ることができる。

【0053】又、油相の水相に対する比の値(油相重量/水相重量)は、0.02~0.6が好ましく、特に0.1~0.4であることが好ましい。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0054】本発明の感光感熱記録材料は適当なバインダーを用いて塗工することができる。バインダーとしてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリロニト

リルーブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の各種エマルジョンを用いることができる。使用量は固形分に換算して0.5~5g/m<sup>2</sup>である。

【0055】本発明では、以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。以上の如くして設ける感熱層は極めて良好な透明性を有する。

【0056】又、本発明の感熱材料は、透明支持体の片面側から透過画像もしくは反射画像として見るができるが、特に後者の場合に地肌の部分の裏側が透けて見えることになる。画像が冴えないので、白く見せるために感熱層に白色顔料を加えることも、白色顔料を含む層を付加的に塗布してもよい。いずれの場合でも、記録画像を見る側とは反射側の最外層に対して行うのが有効である。

【0057】好ましい白色顔料の例として、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、合成シリカ、酸化チタン、硫酸バリウム、カオリン、ケイ酸カルシウム、尿素樹脂等が挙げられる。

【0058】更に、本発明で用いるジアゾ以外の発色成分、顕色剤成分等を用いて最外層の発色層自身を不透明化する場合には、これらをサンドミル等により固体分散して用いるのがよい。この場合、それぞれ別々に水溶性高分子溶液中で分散される。好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを作る時に用いられる水溶性高分子が挙げられる。このとき水溶性高分子の濃度は2~30重量%であり、この水溶性高分子溶液に対しジアゾ以外の発色成分、顕色剤は、それぞれ5~40重量%になるように投入される。

【0059】分散された粒子サイズは10μm以下が好ましい。又、感熱層の塗布量は3g/m<sup>2</sup>~20g/m<sup>2</sup>、特に5g/m<sup>2</sup>~15g/m<sup>2</sup>の間にあることが好ましい。3g/m<sup>2</sup>以下では十分な感度が得られず、20g/m<sup>2</sup>以上塗布しても品質の向上は見られないのでコスト的に不利になる。

【0060】本発明における感熱層は色分離性向上のために少なくとも一層は実質的に透明であることが必要である。ここでいう実質的に透明とは、ヘイズ(%) (日本精密工業株式会社製、積分球法HTRメーターで測定)で表わせば40%以下でなくてはならない。好ましくは30%以下であり、更に好ましくは20%以下である。但し、現実の感熱層試験サンプルの透明度には感熱層表面の微細な凹凸に基づく光散乱が大きな影響を与える。従って、本発明で問題とすべき感熱層固有の透明性、即ち、感熱層内部の透明性をヘイズメーターで測る場合には、簡便な方法として感熱層の上に透明接着テープをはりつけて、表面散乱をほぼ除いて測定した値をもって評価する。

【0061】本発明において、感熱層の上部に設けることのある保護層は、透明性が要求される場合には少なくともケイ素変性ポリビニルアルコール及びコロイダルシリカからなるものとするのが好ましい。

【0062】本発明で使用するケイ素変性ポリビニルアルコールは、分子内にケイ素原子を含有するものであれば特に限定されるものではないが、通常分子内に含有されるケイ素原子がアルコキシ基、アシロキシ基或いは加水分解等により得られる水酸基又はそのアルカリ金属塩等の反応性置換基を有しているものを使用することが好ましい。このような、分子内にケイ素原子を含む変性ポリビニルアルコールの製造法の詳細は特開昭58-193189号広報に記載されている。

【0063】本発明で使用するコロイダルシリカは、水を分散媒とし無水珪酸の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは10mμ~100mμ、比重1.1~1.3のものが好ましい。この場合のコロイド溶液のpH値は約4~約10のものが好ましく使用される。

【0064】上記保護層を感熱記録材料の表面に設けた場合には、前記透明接着テープを施した場合と同様に表面散乱現象が抑制され、保護層の透明性は極めて良好であり、ひいては感熱材料全体の透明性をより一層改善することができる。又、この保護層を記録材料の最外層に設けた場合には、感熱層表面の機械的強度が向上し、感熱層間の中間層として設けた場合には不必要な層間の混色を防止する役割も付加的に果たすことができる。

【0065】本発明におけるケイ素変性ポリビニルアルコールとコロイダルシリカとの適当な配合比率は、ケイ素変性ポリビニルアルコール1重量部に対してコロイダルシリカ0.5~3重量部であり、更に好ましくは1~2重量部である。コロイダルシリカの使用量が0.5重量部より少ないと透明性向上の効果が少なく、3重量部以上使用すると保護層の膜にヒビ割れを生じ、かえって透明性が低下する。

【0066】保護層には、更に1種以上のポリマーを併用してもよい。併用し得るポリマーの具体例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-無水マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム等の水溶性高分子及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。併用する量としては、ケイ素変性ポリビニルアルコール1重量部に対し



て0.01~0.5重量部が好ましい。

【0067】保護層中には熱印字時のサーマルヘッドとのマッチング性の向上、保護層の耐水性の向上等の目的で、顔料、金属石鹸、ワックス、架橋剤等が添加される。顔料には酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リトポン、タルク、蠟石、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ等があり、それらの添加量はポリマーの総重量の0.05~2倍、特に好ましくは0.1~0.5倍の量である。0.05倍以下の量ではヘッドとのマッチング性の向上に寄与しない一方、2倍以上の量では感熱記録材料の透明度及び感度低下が著しくその商品価値を損ねる。

【0068】金属石鹸にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸金属塩のエマルジョン等があり、保護層全重量の0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%の割合の量で添加される。ワックスにはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、メチルロールステアロアミド、ポリエチレンワックス、シリコン等のエマルジョンがあり、保護層全重量の0.5~40重量%、好ましくは1~20重量%の割合の量で添加される。

【0069】又、感熱層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液には界面活性剤が添加される。界面活性剤にはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩、弗素含有界面活性剤等があり、具体的にはジ-（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸、ジ-（n-ヘキシル）スルホコハク酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等がある。

【0070】又、保護層中には、感熱記録材料の帯電を防止するための界面活性剤、高分子電解質等を添加しても良い。保護層の固形分塗布量は通常0.2~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは1g~3g/m<sup>2</sup>である。保護層に透明性が要求されない場合には、公知の保護層を適宜設ければ良い。

【0071】次に本発明で用いられる透明支持体について記述する。ここで言う透明支持体とは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体のフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンのフィルム等があり、これらを単体で或いは貼り合わせて用いることができる。透明支持体の厚みとしては20~200μmのものが用いられ、特に50~100μmのものが好ましい。

【0072】本発明においては、透明支持体と感熱層の接着を高めるために両層の間に下塗層を設けることができるが、下塗層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗層の塗布量は0.1g/m<sup>2</sup>~2.0g/m<sup>2</sup>の範囲にあ

ることが好ましく、特に0.2g/m<sup>2</sup>~1.0g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0073】0.1g/m<sup>2</sup>より少ないと支持体と感熱層との接着が十分でなく、又2.0g/m<sup>2</sup>以上にふやしても支持体と感熱層との接着力は飽和に達しているの

でコスト的に不利となる。  
【0074】下塗層は、感熱層がその上に塗布された時に感熱層中に含まれる水により膨潤する場合には感熱層の面質が悪化することがあるので、硬膜剤を用いて硬化させることが望ましい。

【0075】本発明に用いることができる硬膜剤としては、下記のを挙げることができる。(1)ジビニルスルホンN, N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、1,3-ビス(ビニルスルホニル)-2-プロパノール、メチレンビスマレイミド、5-アセチル-1,3-ジアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1,3,5-トリビニルスルホニル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、の如き活性ビニル系化合物。

【0076】(2)2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2,4-ジクロロ-6-メトキシ-s-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-(4-スルホアニリノ)-s-トリアジン・ナトリウム塩、2,4-ジクロロ-6-(2-スルホエチルアミノ)-s-トリアジン、N-N'-ビス(2-クロロエチルカルバミル)ピペラジンの如き活性ハロゲン系化合物。

【0077】(3)ビス(2,3-エポキシプロピル)メチルプロピルアンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩、1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピルオキシ)ブタン、1,3,5-トリグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジグリシジル-5-(γ-アセトキシ-β-オキシプロピル)イソシアヌレートの如きエポキシ系化合物。

【0078】(4)2,4,6-トリエチレン-s-トリアジン、1,6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素、ビス-β-エチレンイミノエチルチオエテルの如きエチレンイミノ系化合物。

【0079】(5)1,2-ジ(メタンスルホンオキシ)エタン、1,4-ジ(メタンスルホンオキシ)ブタン、1,5-ジ(メタンスルホンオキシ)ペンタンの如きメタンスルホン酸エステル系化合物。

【0080】(6)ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-シクロヘキシル-3-(3-トリメチルアミノプロピル)カルボジイミド-p-トリエンスルホン酸塩、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩の如きカルボジイミド系化合物。

【0081】(7)2,5-ジメチルイソオキサゾール・過塩素酸塩、2-エチル-5-フェニルイソオキサゾ

ール-3'-スルホネート、5, 5'-(パラフェニレン)ビスイソオキサゾールの如きイソオキサゾール系化合物。(8)クロム明ばん、酢酸クロムの如き無機系化合物。

【0082】(9)N-カルボエトキシ-2-イソプロポキシ-1, 2-ジヒドロキノリン、N-(1-モルホリノカルボキシ)-4-メチルピリジニウムクロリドの如き脱水縮合型ペプチド試薬；N, N'-アジボイルジオキシジサクシンイミド、N, N'-テレフタロイルジオキシジサクシンイミドの如き活性エステル系化合物。

【0083】(10)トルエン-2, 4-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの如きイソシアネート類。(11)グルタルアルデヒド、グリオキサール、ジメトキシ尿素、2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサン等のアルデヒド類。

【0084】これらのうち、特に、グルタルアルデヒド、2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びホウ酸が好ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗素材の重量に対して、0. 20重量%から3. 0重量%の範囲で、塗布方法や希望の硬化度に合

わせて適切な添加量を選ぶことができる。

【0085】添加量が0. 20重量%より少ないといくら経時させても硬化度が不足し、感熱層の塗布時に下塗層が膨潤する欠点を有し、又逆に、3. 0重量%よりも多いと硬化度が進みすぎ、下塗層と支持体との接着がかえって悪化し、下塗層が膜状になって支持体より剥離する欠点を有する。

【0086】用いる硬化剤によっては、必要ならば、更に苛性ソーダを加えて、液のpHをアルカリ側にする事も、或いはクエン酸等により液のpHを酸性側にする事もできる。又、塗布時に発生する泡を消すために、消泡剤を添加する事も、或いは、液のレベリングを良くして塗布筋の発生を防止するために、活性剤を添加する事も可能である。

【0087】更に、下塗層を塗布する前には、支持体の表面を公知の方法により活性化処理する事が望ましい。活性化処理の方法としては、酸によるエッチング処理、ガスバーナーによる火焰処理、或いはコロナ処理、グロー放電処理等が用いられるが、コストの面或いは簡便さの点から、米国特許第2, 715, 075号、同第2, 846, 727号、同第3, 549, 406号、同第3, 590, 107号等に記載されたコロナ放電処理が最も好んで用いられる。

【0088】本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体又はジアゾ化合物を内包したマイクロカプセル及び少なくとも顔色剤を乳化分散した分散物、バインダー等その他の添加物を含有した塗布液を作り、合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等の塗布法により塗布乾燥

(9)

(9)

特開平4-261893

16

して、固形分が2. 5~25g/m<sup>2</sup>の感熱層を設けることによって製造される。

【0089】必要に応じて、米国特許第2, 761, 791号、同第3, 508, 947号、同第2, 941, 898号、及び同第3, 526, 528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法等により2層以上に分けて、同時に塗布することも可能であり、塗布量、塗布速度等に応じて適切な方法を選ぶことができる。

10 【0090】本発明に用いる塗液に、顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤及び着色剤等を必要に応じて適宜配合することは、特性を損なわない限り何ら差し支えない。

【0091】本発明の感熱材料は、高速記録の要求されるファクシミリや電子計算機のプリンター用シートとして用いることができる。この場合、通常のファクシミリやプリンターと異なり、両面同時熱記録可能な、いわゆる両側サーマルヘッドを持った装置が望ましい。従来の単一サーマルヘッドを用いて片面記録後、反転して戻ったシートの反対側を熱記録させることもできる。又、発色成分としてジアゾ化合物を用いる場合には、特に光分解用の露光ゾーンを持たせる。

【0092】印字ヘッドと露光ゾーンの配列には、大別して2種の方法がある。一つは一度印字した後、光分解用の光照射を行ない、この光照射に前後して、記録材料の送り機構により、一度印字した所にもう一度印字できるように記録材料が印字待期の状態に戻り、次に又、印字し、又光照射を行ない、記録材料がもとに戻る動作をくり返す、いわゆる1ヘッド多スキャン方式であり、もう一つは、記録したい色の数だけ記録ヘッドを持っており、その間に光照射ゾーンを有しているいわゆる多ヘッド1スキャン方式であり、必要に応じて両方を組合わせてもよく、又必要に応じてヘッドにかける熱エネルギーを変化させてもよい。

【0093】光分解用の光源としては、希望する波長の光を発する種々の光源を用いることができ、例えば種々の蛍光灯、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、各種圧力の水銀灯、写真用フラッシュ、ストロボ等種々の光源を用いることができる。又、光定着ゾーンをコンパクトにするため、光源部と露光部とを光ファイバーを用いて分離してもよい。又、場合によっては、一度印字した記録材料を太陽光もしくは蛍光灯等のもとにおき、主に可視光領域の光で定着した後もう一度印字して、多色サンプルを得ることもできる。

【0094】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明においては、黒画像を黒の単一発色により再現できるため、従来の感熱記録方式によっては得ることのできなかった優れた色相、色ずれのない優れた色分離性そして画像保存性も良好な多色画像を得ることができる。又、本発明は、得ら

17

れた画像を透過画像とすることも反射画像とすることもでき、非銀塩写真による天然色画像形成への道を開くものでありその意義は大きい。更に、黒色の再現には安価なロイコ系の発色剤を用いることができるので、安価な素材によって良好な天然色画像を再現できる経済的な多色感熱記録材料を製造することができる。

【0095】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚添加量を示す「部」は「重量部」を表わす。

【0096】実施例1.

トリクレジルホスフェート  
塩化メチレン  
トリメチロールプロパントリメタアクリレート  
タケネート D-110N(75重量%酢酸エチル溶液)  
(武田薬品工業(株)製(商品名))

【0097】上記表1に示した各成分を混合し、ポリビニルアルコール8重量%水溶液63部と蒸留水100部からなる水溶液の中に添加した後、20℃で乳化分散し、平均粒径2μの乳化液を得た。次に、得られた乳化液を40℃にて3時間攪拌しつづけた。この液を20℃に※

カプラー／塩基分散液Aの調製(乳化分散物)

1. ポリビニルアルコール4重量%水溶液

【表2】

2. 下記(化5)で表されるカプラー

【化5】

トリフェニルグアニジン(塩基)  
下記(化6)で表される発色助剤

【化6】

トリクレジルフォスフェート  
酢酸エチル

【0099】前記1の水溶液中に上記2の溶液を加え、20℃で乳化分散して乳化分散物を得た。

カプセル液Bの調製

【表3】下記(化7)で表される塩基性無色染料(Blue #200 山田化学株式会社製) 14部

【化7】

(10)

(10)

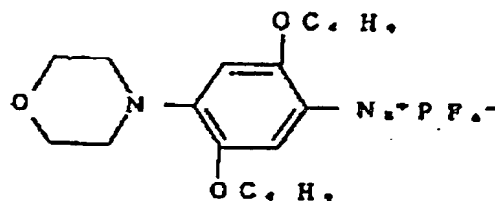
18

\*カプセル液Aの調製

【表1】下記(化4)で表されるジアゾ化合物

3. 4部

【化4】



10

\*

6部

12部

18部

24部

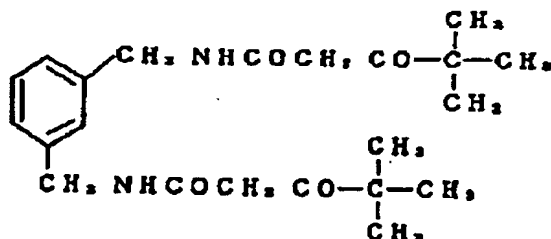
※冷却した後、アンバーライトIR-120B(ロームアンドハース社製(商品名))を100cc添加し、1時間攪拌し、その後濾過してカプセル液Aを得た。

20 【0098】

170部

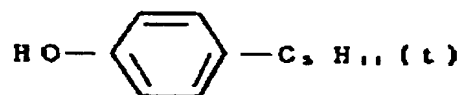
14部

30



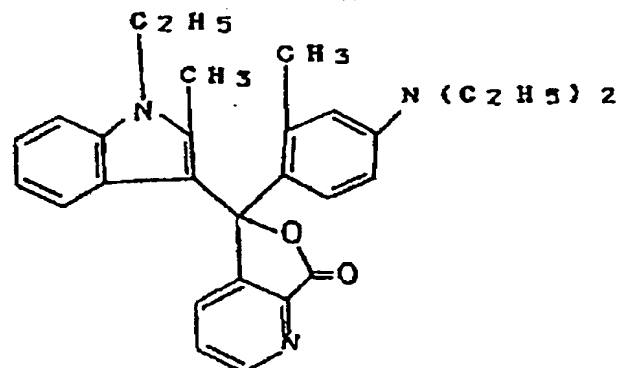
6部

14部



10部

20部



50

19	(11)	20
1-フェニル-1-キシリルエタン	55部	
塩化メチレン	55部	
スミソープ200(住友化学株式会社製紫外線吸収剤)	2部	
タケネートD-110N(武田薬品工業株式会社製(商品名))	60部	

【0100】上記表3に示された各成分を混合し、ポリビニルアルコール8重量%水溶液100部と蒸留水40部からなる水溶液の中に添加した後、20℃で乳化分散し、平均粒径1 $\mu$ の乳化液を得た。次に、得られた乳化液を40℃にて3時間攪拌しつづけ、カプセル液Bを得た。

\*を用い、カプセル液Aと同様の方法でカプセル液Cを得た。

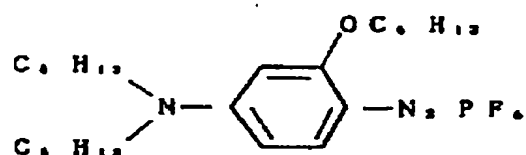
【0102】カプラー/塩基分散液Cの調整(乳化分散物)

10

#### 【0101】カプセル液Cの調製

下記(化8)で表されるジアゾ化合物

【化8】



1. ポリビニルアルコール4重量%

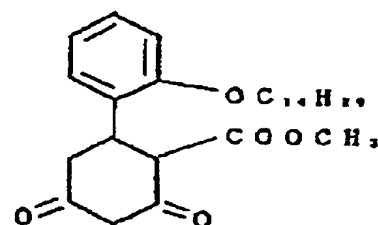
170部

【表4】

2. 下記(化9)で表されるカプラー

14部

【化9】



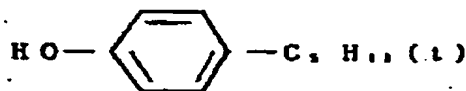
6部

トリフェニルグアニジン(塩基)

下記(化10)で表される発色助剤

14部

【化10】



10部

トリクレジルホスフェート

酢酸エチル

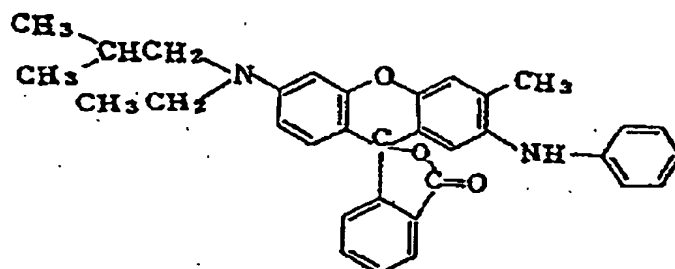
20部

【0103】前記1の水溶液中に上記2の溶液を加え、20℃で乳化分散紙乳化物を得た。

\*下記(化11)で表されるロイコ染料  
【化11】

カプセル液Dの調整

\*



0.5部、キシレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン(3:1)付加物0.9部及び酢酸エチル又は酢酸イソプロピルを3部を混合溶解した。

【0104】上記調整した溶液を水3部にポリビニルアルコール0.26部を溶解した溶液の中にホモジナイザー(日本精機株式会社製)を用いて乳化分散した。次い

21

(12)

22

で、水10部を加えて攪拌しつつ、約60℃に2時間加熱してロイコ染料カプセル液Dを得た。

\*

\*【0105】顕色分散液Dの調整  
【表5】

ビスフェノールA

20部

ポリビニルアルコール

5部

水

100部

【0106】上記の組成物をサンドミルを用いて一昼夜分散し平均3μの分散液を得た。

※

※塗布液の調製  
【表6】

(1) 塗布液Aの調製(シアン)

カプセル液B

5部

顕色剤分散液A(乳化分散物)

10部

蒸留水

5部

【0107】上記表6に示した各成分を攪拌混合し、塗布液Aとした。

★

★(3) 塗布液Bの調製(マゼンタ)  
【表7】

カプセル液C

4.9部

ハイドロキノン5重量%水溶液

0.2部

カプラー/塩基分散液C(乳化分散物)

3.7部

【0108】上記表7に示した各成分を攪拌混合し、塗布液Bとした。

☆

☆(5) 塗布液Cの調製(イエロー)  
【表8】

カプセル液A

4.9部

ハイドロキノン5重量%水溶液

0.2部

カプラー/塩基分散液A(乳化物)

3.7部

【0109】上記表8に示した各成分を攪拌混合し、塗布液Cとした。

◆

◆(4) 塗布液Dの調整(ブラック)  
【表9】

カプセル液D

5部

顕色剤分散液D(乳化物)

10部

蒸留水

5部

#### 【0110】記録シートAの作製

透明支持体として75μm厚の2軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、両面にコロナ処理を施した後、一方の面に塗布液A、次に下記組成の中間層、塗布液B、中間層、塗布液C、反対側の面に塗布液D、を順次塗布し、塗布液A、B、C、Dが各々乾燥重量で12g/m<sup>2</sup>、中間層のそれが2g/m<sup>2</sup>になるように調製した。次いで前記中間層と同一組成の保護層を両面に2g/m<sup>2</sup>設け、記録シートAを得た。

#### 【0111】中間層(保護層)の組成

【表10】シリカ変性ポリビニルアルコール(クラレ株式会社製 PVA R2105):1部(固形分)

コロイダルシリカ(日産化学株式会社製スノーテックス30):1.5部(固形分)

ステアリン酸亜鉛(中京油脂株式会社製ハイドリンZ-7):0.02部(固形分)

パラフィンワックス(中京油脂株式会社製ハイドリンP-7):0.02部(固形分)

#### 【0112】記録シートB(比較用)の作製

塗布液Dを塗布しない他は記録シートAと同様にして記録シートBを作製した。記録シートAの各々の面に対してランダムに数ヶ所、サーマルヘッド(京セラ株式会社製)を用いて30mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーを与えたところ、両面に各々イエロー及びブラックの発色が現れ

30

40

50

た。次いでリコースーパードライ100型(株式会社リコー製)を用いて光照射(400~430nm)を10秒間イエロー発色側に行った後、更に、同様にしてイエロー発色側より60mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーを与えたところ、下層がマゼンタに発色した。次いでリコースーパードライ100型を用いて光照射(340~380nm)を10秒間イエロー発色側に行った後、更にサーマルヘッドを用いて同様にイエロー発色側より100mJ/mm<sup>2</sup>のエネルギーを加えたところ、下層がシアンに発色した。

【0113】以上の如く、光照射前に低温で印字すると、記録シート両面が各々ブラック、イエローに発色し、次いで光照射でジアゾ化合物(イエロー発色層)を光分解した後、多少高温で印字することにより、マゼンタ画像が得られた。更に光照射によってマゼンタ発色層のジアゾ化合物を光分解した後、さらに高温で印字することにより、シアンが発色した。その結果、このシートを片面側から透過画像として見ると、発色像はシアン、マゼンタ、イエローそしてブルー(シアン+マゼンタ)、グリーン(シアン+イエロー)、レッド(イエロー+マゼンタ)及びブラックの鮮明で不必要な混色や色ニジミ及び黒の色ずれのない発色像が得られた。得られた画像のブラック側に白色シートを置いて反射画像として見た場合にも、鮮明で不必要な混色や色ニジミ又黒の

色ずれのない反射の多色画像が得られた。

【0114】

【比較例】記録シートBに対しても記録シートAと同様な方法で記録を行ったが、黒の色ずれの点において劣る多色画像となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の感熱材料に熱印字した場合の発色状況を示す断面概念図である。

【符号の説明】

符号1はグリーン

符号2はイエロー

符号3はレッド

符号4はブラック

符号5はブルー

符号6はシアン

符号7はマゼンタ

【図1】

